嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用奈米級 CeO_2 觸媒催化芳香烴類揮發性有機物之焚化

計畫類別：□個別型計畫　　■整合型計畫
計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (5)
執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人： 蔡瀛逸
共同主持人：林秀雄
計畫參與人員：陳煜斌

執行單位：環境工程與科學系

中華民國　94　年　2　月　27　日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

利用奈米級 CeO_2 觸媒催化芳香烴類揮發性有機物之焚化

Catalytic incineration of aromatic VOCs by the nano-size CeO_2 catalyst

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (5)
執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日
總主持人：蔡瀛逸　嘉南藥理學院環境工程與科學系 副教授
子計畫主持人：林秀雄　嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

中文摘要

經由測試七種金屬氧化物觸媒催化焚化芳香烴化合物，吾人發現奈米級CeO_2的催化作用是7種金屬中活性最好的。利用CeO_2觸媒，完全氧化甲苯溫度需達到240℃。在焚化對-二甲苯時，有相似的結果，但是苯的焚化則較困難。在製備CeO_2觸媒上，有四個不同的方法，其中以過氧化氫還原法製備的觸媒活性最好，所以後續研究均選擇該觸媒。在VOCs焚化反應中，欲將甲苯100%氧化，則在高的質量空間速率(weight hourly space velocity, WHSV)及高的甲苯濃度時，反應溫度亦需較高。CeO_2觸媒耐用性頗佳，但有SO_2存在時，會造成不可逆之活性衰減。
關鍵字：催化焚化；芳香族碳氫化合物; 奈米級CeO_2；質量空間速率；VOCs 濃度；耐用性。

We tested the efficacy of a set of seven metal oxide catalysts in the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons and found nano-size CeO_2 to be the most active of the seven. Using CeO_2, complete oxidation of toluene was achieved at 240℃. There was a similar outcome in the incineration of p-xylene, whereas benzene was more refractory. In preparation of the CeO_2 catalyst, four different methods were evaluated and a redox reaction in hydrogen peroxide was found to produce the most active catalyst. Hence the most active CeO_2 catalyst was used for the following tests. In the reaction, a higher reaction temperature was necessary for 100% conversion of toluene at higher values of weight hourly space velocity (WHSV) and higher toluene concentrations. The stability of CeO_2 was excellent, although the presence of SO_2 caused an irrecoverable decline in activity.
Keywords: Catalytic incineration; nano-size CeO_2; weight hourly space velocity; VOCs concentration; durability.

一、前言

揮發性有機化合物 (VOCs)是主要空氣汙染物。這些 VOCs，包括烷、酒精和芳香族，容易揮發在大氣中，藉其毒性污染環境；此外，他們亦是一些次要汙染物的來源[1]。VOCs 的來源包括移動和固定式污染源。VOCs 主要是來自有機溶劑，製造過程產品和車子燃燒燃料。對於 VOCs 的破壞，使用熱量焚化和催化焚化是比較有效率的技術。但是，熱量焚化必

須被維持在高溫(>750℃)，考慮到節能特性[2,3]，添加觸媒催化焚化較受矚目，其要求之溫度範圍約在 200-500℃ [4]。在 VOCs 中，芳香烴類最具危害性。所以本研究中，我們的目的在發現低廉而仍然有高活性的金屬氧化物觸媒，來催化焚化芳香族碳氫化合物。我們測試了七種金屬氧化物，篩選出活性最好的觸媒，再利用此觸媒，探討不同芳香化合物、不同質量空間速度(weight hourly space velocity, WHSV)及不同芳香族濃度對焚化效能的影響。同時，對於觸媒耐用性與 SO_2 毒化效應，亦將一併探討。

二、實驗材料與方法

2.1. 觸媒製備

CeO_2 以外其他六種金屬氧化物為 γ-Al_2O_3、TiO_2 (金紅石)、V_2O_5 (以上由 Merck 公司購買)；CuO 和 Fe_2O_3 (由硝酸鹽類在 500℃下煅燒而得，硝酸鹽類是從 Merck 公司購買)；ZrO_2 (0.5M $ZrCl_2O{\cdot}8H_2O$ 加入 NH_3 水溶液，控制在 pH = 9.0，將沉澱物在 500℃煅燒。至於 CeO_2 觸媒則依下列方法製備：將 0.5M $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ 與 35% H_2O_2 依 3：1 體積比充分混合，混合物加熱至 110℃，定溫維持 4 小時，再將此溶液升溫至 500℃煅燒 4 小時。

2.2. 觸媒活性的測定

使用 packed-bed (1.27 cm o.d. Pyrex) 反應器評估觸媒完全氧化芳香族 VOCs 的活性。加入約 0.25g 的觸媒在反應器中，反應物(4000ppm 對-二甲苯或 4000ppm 苯或 1500-8000ppm 甲苯)，由乾燥空氣 (18.5%O_2)平衡，在 180℃下反應 1.5 小時。WHSV 控制為 3600mL/h • g，但測試不同 WHSV 影響時則控制在 2400~7200mL/h • g。反應溫度初時設為 180℃，再以 10℃/min 速率升溫至 VOCs 100%被氧化。VOCs 的測量使用 GC-FID，VOCs 轉化率(X)的計算如下：

$X = (I-O)/I \times 100\%$　　I：VOCs 初始濃度

O：VOCs 出口濃度

三、結果與討論

3.1. 挑選活性最佳的觸媒

表一為每種金屬氧化物觸媒轉換 50%甲苯(T50)和轉換 90%甲苯(T90)所需要的溫度。 CeO_2 的 T50 及 T90 溫度最低，顯示 CeO_2 是活性最佳的觸媒。在表一中，我們亦發現觸媒活性和比表面積大小並無明顯關聯，推斷並不是比表面積影響觸媒活性的高低，而是因不同金屬氧化物的氧化還原活性不同所致。

Table 1. BET surface area and activity of the metal oxide catalysts

Catalyst	T_{50} (°C)[a]	T_{90} (°C)[b]
CeO_2	**212**	**224**
CuO	**305**	**342**
Fe_2O_3	**320**	**345**
V_2O_5	**350**	**391**
ZrO_2	**381**	**410**
γ-Al_2O_3	**398**	**432**
TiO_2(rutil	**415**	**>440**

[a] The reaction temperature for 50% conversion of toluene (T_{50}).

[b] The reaction temperature for 90% conversion of toluene (T_{90}).

3.2. 觸媒穩定性評估

在 210℃和 240℃等溫燃燒甲苯，連續 16 小時反應的期間(見 Fig. 1)，甲苯轉化率始終維持在 43% (210℃)和 99% (240℃)。此結果除顯示 CeO2 觸媒在甲苯催化焚化時有好的穩定性外，亦表示在催化甲苯焚化

時，焚化產物 H_2O 和 CO_2 的存在對催化效能並不影響。

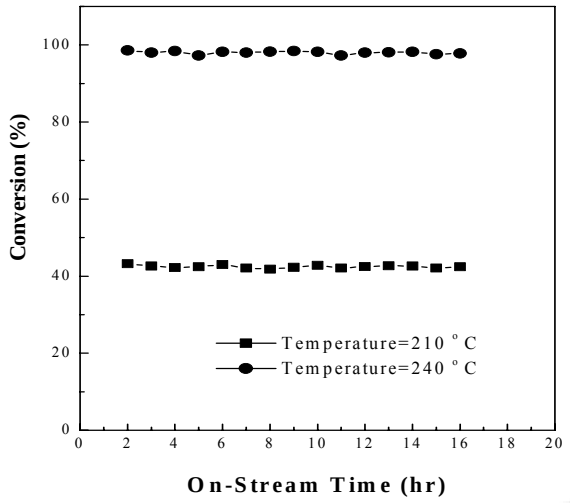

Figure 1. Stability tests of CeO_2-A catalyst for the incineration of toluene at various temperatures.
Toluene concentration=4000ppm; O_2 concentration=18.5%;
WHSV=3600 mL/h・g.

3.3. 甲苯燃燒反應條件的影響

對於其它反應條件，包括 WHSV 和甲苯濃度，也是考慮的因素之一。我們以三種 WHSV 值和三種甲苯濃度去進行測試。Fig. 2 發現在更高的 WHSV 時，由於甲苯在觸媒床的停留時間縮短，所以需要更高反應溫度加快反應速率，才能達到 100%轉化率。此外，在高的甲苯濃度條件下，Fig. 3 也有相同情形。顯見在高 WHSV 值及高 VOCs 濃度時，要達到高的甲苯轉化率，控制在較高的反應溫度是必須的。然而，一般需要的溫度比 300℃低，遠較其他相關研究所需溫度低。

3.4. 比較燃燒不同芳香族碳氫化合物

由於 VOCs 來源很多樣性，VOC 種類變化亦很大。 所以，除甲苯之外，我們亦測試焚化對-二甲苯和苯來評估 CeO_2 觸媒的表現。Fig. 4 顯示，氧化對-二甲苯與甲苯相似，將溫度提高到 260℃就可達到

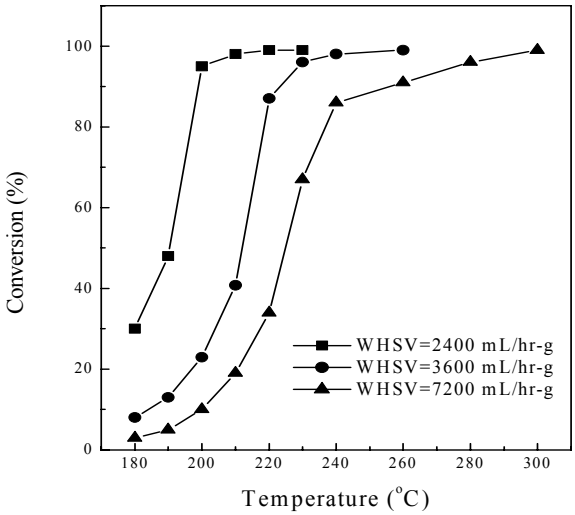

Figure 2. Effect of WHSV on the conversion of toluene using CeO_2-A catalyst.
Toluene concentration=4000 ppm; O_2 concentration=18.5%;

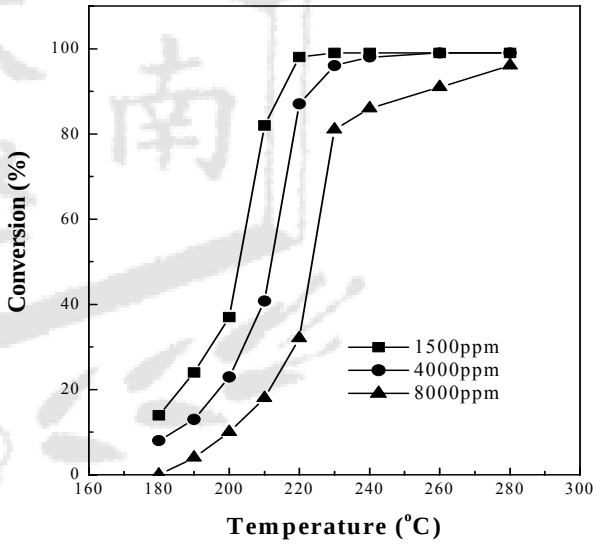

Figure 3. Effect of toluene concentration on the conversion of toluene using CeO_2-A catalyst.
O_2 concentration=18.5 %; WHSV=3600 mL/h・g.

約 100%轉化率，而苯則要將溫度提高到 280℃才約 90%的轉化率，顯示苯是一個難分解的物質。其它研究亦指出，使用 CuO/ γ -Al_2O_3 觸媒[5]和鈣鈦礦觸媒[6]將苯燃燒也是很困難.。雖然轉化率不及對於甲苯和對-二甲苯，但我們發現 CeO_2 觸媒對苯的催化氧化還是有很高的效率。

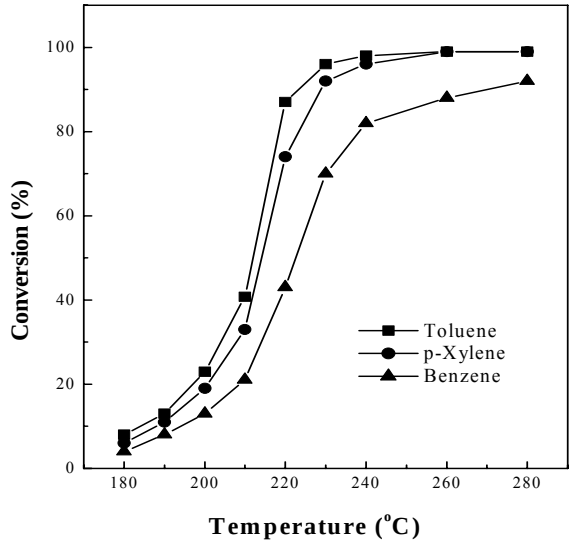

Figure 4. Comparison of performance for the incineration of various aromatics using CeO_2-A catalyst. Aromatic concentration=4000ppm; O_2 concentration=18.5%; WHSV=3600 mL/h・g.

3.5. SO_2 存在對觸媒催化活性的影響

SO_2 對於觸媒的毒性眾所週知，所以本研究亦測試其影響。首先，240℃下催化焚化甲苯 100min，在導入 1500ppm SO_2 二小時。Fig. 5 顯示，SO_2 存在使得甲苯轉化率明顯下降，而且在 SO_2 停止加入後，觸媒活性亦無法完全回復，亦即 SO_2 對於觸媒造成不可逆之毒害。

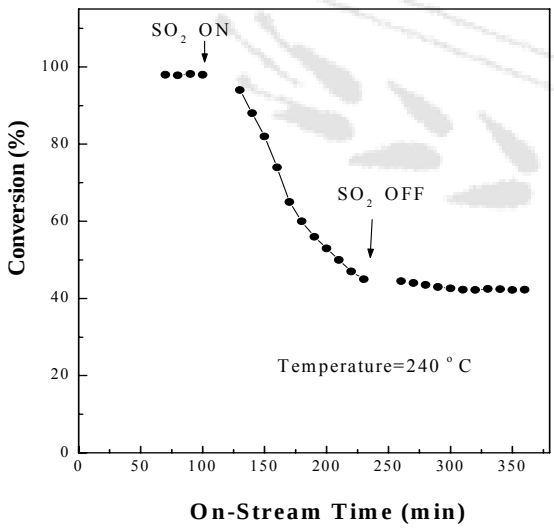

Figure 5. Effect of addition of SO_2 on the activity of CeO_2-A catalyst for the incineration of toluene. Toluene concentration=4000 ppm; SO_2 concentration=1500ppm; O_2 concentration=18.5%; WHSV=3600 mL/h・g.

四. 結論

本研究是製備奈米級的氧化鈰觸媒來催化揮發性芳香族碳氫化合物(VOCS)的焚化。根據研究結果顯示，我們做了下列的結論：

(1) 金屬氧化物觸媒 CeO_2 是在所測試 7 中金屬觸媒中測出活性最佳者。使用 CeO2 觸媒，在 240℃即可達到完全氧化甲苯。相似的結果在焚化對-二甲苯亦可得到，但苯則較難處理。

(2)在更高的 WHSV 值和更高的甲苯濃度時，為達到 100%甲苯轉化，需要更高的反應溫度。

(3) CeO2 觸媒有很好耐用性，反應產物水及二氧化碳不致造成影響，但若 SO_2 存在，則將造成不可逆之毒化效果。

五. 參考資料

1. J. A. Horsley, Catalytic Environmental Report no E4, (1993).
2. D. R. Van der Vaart, M. W. Vatavuk and A. H. Wehe, J. Air Waste Manage. Assoc., 41(1) (1991) 92.
3. D. R. Van der Vaart, M. W. Vatavuk and A. H. Wehe, J. Air Waste Manage. Assoc., 41(4) (1991) 497.
4. J. J. Spivey, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2165.
5. S. C. Kim, J. Hazard. Mater., B91 (2002) 285.